

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-317377

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/285

H01L 21/285

C23C 16/18

H01L 21/205

H01L 27/04

H01L 21/822

(21)Application number : 10-124726

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 07.05.1998

(72)Inventor : MATSUNO SHIGERU
UCHIKAWA HIDEFUSA
SATO TAKEHIKO
YAMADA AKIRA(54) CVD MATERIAL FOR FORMING ELECTRODES AND CAPACITOR ELECTRODES AND WIRING FILM
FORMED WITH THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a CVD material which can be transferred or supplied to a reaction part with stability for forming oxides, particularly of platinum family or Cu or its family as electrodes.

SOLUTION: An organic metal compound containing the platinum family (Ru, Pt, Ir, Pd, Os, Rh and Re) or Cu as the metal is dissolved in tetrahydrofuran or a solvent containing tetrahydrofuran to obtain a CVD material. The moisture level in the material is desirably 200 ppm or less. The material can be supplied stably for the formation of an electrode film by a CVD method. The electrode film formed in this way exhibits also improved characteristics. In this way, characteristics of a capacitor are improved, and wiring for other electronic devices can be formed with the material also.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3334605

[Date of registration]

02.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(72)発明者 山田 朗
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三
菱電機株式会社内

元素を含む複合有機金属化合物であって、該複合有機金属化合物の金属元素が、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuの中から選ばれた少なくとも一種以上の金属を含むこと、有機金属化合物が、金属原子が酸素原子を介して有機基と結合した化合物であること、金属原子が酸素を介して有機基と結合した化合物が、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、Re、およびCuのうちのいずれか金属のアセチルアセトナト、ジビバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルビバロイルメタナトまたはそれらの誘導体であり、金属原子が酸素を介して有機基と結合した化合物が、Ru、Pt、IrおよびCuのうちのいずれかのジビバロイルメタナト系化合物であり、さらに有機金属化合物がRu、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、Re、およびCuのうちのいずれかの金属のシクロペンタジニルまたはそれらの誘導体であることを規定したので、該原料ガスの安定供給が可能になることにより優れた特性の該金属および該導電性酸化物系電極、および素子配線が形成できる、成膜時の付き周り性が向上し複雑形状を有するキャパシタ電極の形成が可能になる、および下地材料との親和性の良好な電極膜が得られるという効果がある。また、原

料自身の長期安定性が向上するとともに、成膜時の付き周り性が向上し、複雑な形状を有するキャパシタ電極の形成が可能となるという効果がある。さらに、複合有機金属化合物等の膜形成も可能となる。そして、これを用いて形成された電極膜は、該金属および該導電性酸化物の本来の比抵抗に近い低抵抗の膜となり、また、下地材料との親和性が良好であるので優れた特性の各種メモリ用キャパシタおよび電子素子の実現が可能になるという効果がある。

10 【0057】本発明の電極形成用CVD原料を用いて、他の電子素子用の配線膜を形成したので、該金属および該導電性酸化物の本来の比抵抗に近い低抵抗の配線膜となり、また、下地材料との親和性が良好であるので優れた特性の各種半導体用例えば、キャパシタ配線および電子素子配線の実現が可能になるという効果がある。

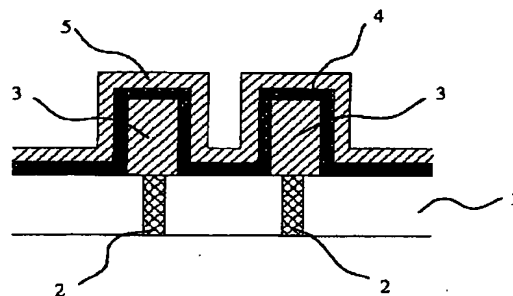
【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明のCVD用原料により形成された電極を用いた半導体装置の一例を示す断面模式図である。

【符号の説明】

1 絶縁性基材層、 2 導電性プラグ、 3 下部電極、 4 キャパシタ膜、 5 上部電極。

【図1】



- 1 絶縁性基材層
- 2 導電性プラグ
- 3 下部電極
- 4 キャパシタ膜
- 5 上部電極

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 21/822

化合物とし、テトラヒドロフラン、またはテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解させて、複合酸化物系の電極膜を形成する原料としてもよい。複合有機金属の原料溶液を用いる方法としては、複合アルコキシド系、複合ケトン錯体系、アルコキシドとケトン錯体の複合化合物系、および複合アルキル金属系などの各種有機金属化合物を有機溶剤に溶解したものを原料として用いることができる。この方法の利点としては、一般に混合溶液系の原料溶液よりも安定である点と、均一な合金あるいは複合酸化物等を得易いことなどがあげられる。

【0051】溶液原料に使用する溶媒としては純粋なTHFであることが望ましいが、有機金属、金属錯体等の合成方法によっては合成時に用いる溶媒の関係でTHF以外の溶剤を含むことが有る。この溶媒としては、例えばテトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグリム）、シクロヘキサノン（アノン）、ジエチルエーテル、トルエンなどがある。そこで、THFとこれらの溶剤との混合溶媒を調製しこれに該有機金属、金属錯体等を溶解して溶液原料とし、この溶液原料が使用可能であるかの調査を行った。この結果、混合溶媒中のTHFの割合が重量比で30%以上であれば使用可能であることが明らかとなった。また、溶媒全体として相溶性を有するものであれば、上記以外の各種有機溶剤が添加されても溶液原料として使用可能であることもわかった。しかし、原料の安定性、付き周り性などは、やや低下する傾向が見られ、可能な限りTHFの割合が多いことが望ましい。また、混合溶媒時の溶液全体の水分量はTHF単独の場合と同様に100~200ppmであればほぼ良好な値が得られ、100ppm以下がさらに望ましい。

【0052】本発明による電極を半導体素子の配線材料および電子デバイス用の電極として用いることも可能である。例えば、マイクロプロセッサなどの半導体装置ではその高性能化のために従来のAl配線からCu配線へ変える必要性が生じている。これは、配線材料をCuとすることで、低抵抗化によるRC遅延の低減による高速化と、自己拡散の活性化エネルギーが高くなることによる配線の信頼性向上が可能となるからである。従来の技術では、室温で液体であるCuのβジケトン誘導錯体（例えば $[(CF_3CO)_2CH]Cu(C_5H_{12}Si)$ ）、ヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルビニルシラン銅）が主に用いられているが、この欠点としては分解温度が低く選択成長が困難である、構造中にフッ素を含み他の部分との反応の恐れがある、原料がやや不安定である、段差被覆性がそれほど良好ではないなどの欠点を有する。そこで、使用原料を本発明の溶液原料とすることによりそれらの特性の改善が可能である。特に、段差被覆性は本原料とすることにより大幅に特性向上が可能となる。一方、電子デバイス用の電極としては、高周波フィルタ用の電極等として使用することが可

能であり、SAWフィルタ用の櫛形フィルタや誘電体フィルタ用の電極等に適用可能である。この場合、本発明の原料を用いてこれらデバイスの電極を形成する利点としては、付き周り性が良好であることから埋め込み型電極として微細な形状への適用が可能になることなどがあげられる。

【0053】

【発明の効果】以上のように、本発明の第1の電極形成用CVD原料においては、テトラヒドロフランに、金属が白金族またはCuである有機金属化合物を少なくとも一種以上溶解したので、原料ガスの安定供給が可能になることにより優れた特性の金属、導電性酸化物系電極、および素子配線が形成できる、成膜時の付き周り性が向上し複雑形状を有するキャパシタ電極の形成が可能になる、および下地材料との親和性の良好な電極膜が得られるという効果がある。そして、これを用いて形成された電極膜は、該金属および該導電性酸化物の本来の比抵抗に近い低抵抗の膜となり、また、下地材料との親和性が良好であるので優れた特性の各種メモリ用キャパシタおよび電子素子の実現が可能になるという効果がある。

【0054】本発明の第2の電極形成用CVD原料においては、テトラヒドロフランを含む溶媒中に、金属が白金族またはCuである有機金属化合物を少なくとも一種以上溶解したので、原料ガスの安定供給が可能になることにより優れた特性の金属、導電性酸化物系電極、および素子配線が形成できる、成膜時の付き周り性が向上し複雑形状を有するキャパシタ電極の形成が可能になる、および下地材料との親和性の良好な電極膜が得られるという効果がある。そして、これを用いて形成された電極膜は、該金属および該導電性酸化物の本来の比抵抗に近い低抵抗の膜となり、また、下地材料との親和性が良好であるので優れた特性の各種メモリ用キャパシタおよび電子素子の実現が可能になるという効果がある。

【0055】また、本発明の第1または第2の電極形成用CVD原料において、水分が200ppm以下であることを規定したので、原料ガスの安定供給が可能になることにより優れた特性の金属、導電性酸化物系電極および素子配線が形成できる、成膜時の付き周り性が向上し複雑形状を有するキャパシタ電極の形成が可能になる、および下地材料との親和性の良好な電極膜が得られるという効果に加え、原料自身の長期安定性が向上するとともに、成膜時の付き周り性が向上し、複雑な形状を有するキャパシタ電極の形成が可能となるという効果がある。そして、これを用いて形成された膜は、該金属および該導電性酸化物の本来の比抵抗に近い低抵抗の膜となり、また、下地材料との親和性が良好であるので優れた特性の各種メモリ用キャパシタおよび電子素子の実現が可能になるという効果がある。

【0056】さらに、本発明の第1または第2の電極形成用CVD原料において、有機金属化合物が複数の金属

合アルコキシド系、複合ケトン錯体系、アルコキシドとケトン錯体の複合化合物系、および複合アルキル金属系などの各種有機金属化合物を有機溶剤に溶解したものを原料として用いることができる。この方法の利点としては、一般に混合溶液系の原料溶液よりも安定である点と、均一な合金あるいは複合酸化物等を得易いことなどがあげられる。

【0042】本実施例では原料化合物としてIr (HFA)₂を用いたが、本原料以外に金属のアセチルアセトナト、ジピバロイルメタナト、アルコキシド、ペンタフルオロプロパノイルピバロイルメタナト、シクロペンタジエニルまたはそれらの誘導体が使用可能である。アルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシドなどを使用することができる。これらのいずれを用いた場合にもテトラヒドロフラン中に溶解して原料とすることができる。ただし、溶液の水分量としては100~200ppmであればほぼ良好な値が得られ、可能で有れば100ppm以下が望ましい。

【0043】溶液原料に使用する溶媒としては純粋なTHFであることが望ましい。しかし、有機金属、金属錯体等の合成方法によっては合成時に用いる溶媒の関係でTHF以外の溶剤を含むことが有る。この溶媒としては、例えばテトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグリム)、シクロヘキサノン(アノン)、ジエチルエーテル、トルエンなどがある。そこで、THFとこれらの溶剤との混合溶媒を調製しこれに該有機金属、金属錯体等を溶解して溶液原料とし、この溶液原料が使用可能であるかの調査を行った。この結果、混合溶媒中のTHFの割合が重量比で概ね30%以上であれば使用可能であることが明らかとなった。また、溶媒全体として相溶性を有するものであれば、上記以外の各種有機溶剤が添加されても溶液原料として使用可能であることもわかった。しかし、原料の安定性、付き周り性などは、やや低下する傾向が見られ、可能な限りTHFの割合が多いことが望ましい。また、混合溶媒時の溶液全体の水分量はTHF単独の場合と同様に100~200ppmであればほぼ良好な値が得られ、可能で有れば100ppm以下が望ましい。

【0044】実施例3。下部電極、上部電極共にRuとし、上部Ru電極上に低抵抗化のため、さらにCuを形成した場合の手順を説明する。上部Ru電極の形成までは実施例1と同一である。そして、上部電極の全面にCu金属層を本発明のCVD原料を用いたCVD法により形成した。

【0045】本実施例で用いたCVD原料は、Cu(DPM)₂を有機溶媒であるTHFに0.2モル/Lの濃度となる様に調製した溶液を用いた。下地構造までを形成したものをCVD装置に取り付け、溶液供給量が3ml/分、気化温度140℃、成膜圧力10Torr、成膜温度500℃の条件で20分間成膜を行うことにより、

膜厚が500nmのCu金属膜を得た。この、上部電極は下地が立体的な構造であるにもかかわらず、側壁部への付き周り性が80%と非常に良好であった。また、本発明で得られたCu電極の比抵抗は本来の物性値に近い良好な値であった。

【0046】本実施例の場合、原料自身の熱分解により金属を生成したが、例えば水素の様な還元性のガスを成膜時に添加することにより、より低抵抗の金属膜が得られ成膜速度も向上する。しかし、一方では金属膜中に分解したC(炭素)が取り込まれるという不具合も生じる。この対策として微量の酸素か他の酸化剤を電極の成膜時に添加することが有効であるが、膜抵抗は増加する。したがって、これらの成膜条件は目的に応じて適宜選択する必要がある。

【0047】一方、本実施例で用いた溶液原料は調製時の最終的な溶液に含まれる水分量によって、膜の比抵抗、付き周り性、および原料の安定性に違いが現れることがその後の調査によって明らかとなった。その結果、溶液の水分量が100~200ppmであればほぼ良好な値が得られ、100ppm以下がさらに望ましいことがわかった。

【0048】本実施例では原料化合物としてCu(DPM)₂を用いたが、本原料以外に金属のアセチルアセトナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルピバロイルメタナト、シクロペンタジエニルまたはそれらの誘導体が使用可能である。アルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシドなどを使用することができる。これらのいずれを用いた場合にもテトラヒドロフラン中に溶解して原料とすることができる。ただし、溶液の水分量に関しては実施例1のRu(DPM)₂と同様に100~200ppmであればほぼ良好な値が得られ、100ppm以下がさらに望ましい。

【0049】なお、上記実施例1、2、3においては、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuの中から選ばれた有機金属化合物をテトラヒドロフラン、またはテトラヒドロフランを含む溶媒中に、二種以上溶解させて、複合酸化物系の電極膜を形成する原料としてもよい。多元混合溶液を用いる方法としては、混合原料を同一の溶媒に溶解したもの、または既に溶液化したものを混合したもの、または各々独立の溶液原料を気化器直前で混合したものなどがある。この場合、溶媒どうしが相溶性を有し、また混合状態において反応により原料の分解等が生じない系であれば、溶質となる原料と溶剤はそれぞれ任意のものを組み合わせて用いることができる。

【0050】また、上記実施例1、2、3においては、有機金属化合物を複合有機金属化合物とし、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuの中から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含む複合有機金属

らに望ましい。

【0037】実施例2. 電極として純金属ではなく酸化物の形態で用いることも、白金族元素(Pt、Ir、Pd、Os、Rh、Re)の場合には可能である。特にキャパシタ材料は酸化物であるので、電極-キャパシタ界面での親和性の点で電極も酸化物であるほうが有利となる場合がある。ただし、導電性プラグが酸化によりその導電性を著しく低下させる場合、低下させることが予測できる場合には、導電性プラグと下部電極との間に例えば窒化チタン等の耐酸化性のバリア層が必要になる。一例として、図1と同様の構造において上下の各電極を IrO_2 、キャパシタ膜がSBT($\text{Sr}-\text{Ba}-\text{TaO}$)として本発明のCVD原料を用いて電極を形成した場合を示す。原料溶液として、 $\text{Ir}(\text{HFA})_2$ を有機溶媒であるTHFに0.1モル/Lの濃度となる様に調製した溶液を用いた。この溶液濃度は該有機金属の溶解度上の制限以下であれば任意であり、必要とする成膜速度等との兼ね合いで適宜決めればよい。成膜条件は、溶液供給量が3ml/分、気化温度100℃、成膜圧力10 Torr、成膜温度400℃に、酸化剤として酸素を毎分500~1000CCMの流量で流した。成膜時間*

*は上下電極の形成時のそれぞれにおいて30分、5分とした。これにより、各々200nm、20nmの膜厚の電極が得られた。金属と酸化物を成膜した際にそれぞれで成膜速度が異なる値が得られたが、これは成膜時の反応機構が異なり基材に対する付着係数がそれぞれ変わるからと思われる。金属の成膜と比較して酸化物電極を形成した場合には成膜速度が減少したが、基材に対する付き周り性は若干向上した。

【0038】一方、本実施例で用いた溶液原料は調製時の最終的な溶液中に含まれる水分量によって、膜の比抵抗、付き周り性、および原料の安定性に違いが現れることがその後の調査によって明らかとなった。これら溶液原料中の水分量の違い、および、比較のために金属錯体を固体のままで用いたCVD法とスパッタ法により形成した電極の特性を表3に示す。その結果、溶液の水分量が100~200ppmであればほぼ良好な値が得られ、可能であれば100ppm以下が望ましいことがわかった。

【0039】

【表3】

	原料	水分量 (PPM)	比抵抗 (本来の物性値と比較)	付き周り性	安定性
本発明	$\text{Ir}(\text{HFA})_2 + \text{THF}$ (溶液)	100以下	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	// (溶液)	100~200	良好	かなり良好	かなり良好
	// (溶液)	200以上	良好	良好	良好
従来例	$\text{Ir}(\text{HFA})_2$	—	悪い	悪い	非常に悪い
	スパッタ	—	良好	非常に悪い	—

【0040】電極に使用する金属は本実施例で用いたIrの酸化物以外にも白金族の金属(Pt、Ir、Pd、Os、Rh、Re)の酸化物であれば使用可能である。この場合には、使用する溶液に溶解する有機金属、金属錯体等の種類を適宜選択すればよい。また、上部電極と下部電極に異なる材料を適用しても良く、お互いが白金族の金属(Pt、Ir、Pd、Os、Rh、Re)の酸化物のいずれかであれば、その組み合わせは任意である。また、本実施例では下部電極をCVD法で形成したが、下部電極に関しては付き周り性が必要ないので、スパッタ法による成膜でも適用可能である。

【0041】酸化物のキャパシタ材料と酸化物電極の親和性は、お互いの構造に近いほど向上する。たとえば、キャパシタ材料としてBSTやSBT($\text{Sr}-\text{Ba}-\text{TaO}$)を用いる場合はそれらの構造に近いペロブスカイト系複合導電性酸化物を用いた方が良い。たとえば、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{IrO}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{RuO}_3$ などがこれに相当する。この場合は、上記の IrO_2 、 RuO_2

の成膜時に、BaとSrに相当する原料と一緒に送入する、複数の元素に相当する多元混合溶液を用いる、複合有機金属の原料溶液を用いるなどにより形成が可能であり、キャパシタ特性がやや向上することが調査の結果明らかとなった。従って、必要とする電極、キャパシタ特性との兼ね合いで電極材料を選択すれば良い。例えば、BaとSrに相当する原料と一緒に送入する方法としては、各金属のDPM、HFAおよびシクロペンタジエニル等の金属錯体や有機金属等を有機溶剤へ溶解した溶液原料をそれぞれ独立に気化を行う方法がある。また、多元混合溶液を用いる方法としては、混合原料を同一の溶媒に溶解したもの、または既に溶液化したものを混合したもの、または各々独立の溶液原料を気化器直前で混合したものなどがある。この場合、溶媒どうしが相溶性を有し、また混合状態において反応により原料の分解等が生じない系であれば、溶質となる原料と溶剤はそれぞれ任意のものを組み合わせて用いることができる。さらに、複合有機金属の原料溶液を用いる方法としては、複

膜時に添加することにより、より低抵抗の金属膜が得られ成膜速度も向上する。しかし、一方では金属膜中に分解したC(炭素)が取り込まれたり、下地がBSTの様な酸化物の場合その界面が還元されキャパシタ特性が低下するという不具合も生じる。また、原料輸送過程においてHe、Arの様な不活性ガス、およびN₂の様な該成膜条件においては不活性であるガスを輸送用ガス(キャリアガス)として用いることも可能である。これは成膜雰囲気原料分圧を変化させることになり、場合によっては膜特性に変化を与える。したがって、これらの成

*膜条件は下地の状態に合わせ適宜選択する必要がある。

【0031】一方、本実施例で用いた溶液原料は調製時の最終的な溶液中に含まれる水分量によって、膜の比抵抗、付き周り性、および原料の安定性に違いが現れることがその後の評価によって明らかとなった。これら溶液原料中の水分量の違い、および、比較のために金属錯体を固体のままを用いたCVD法とスパッタ法により形成した電極の特性を表2に示す。

【0032】

【表2】

	原料	水分量 (PPM)	比抵抗 (本来の物性値と比較)	付き周り性	安定性
本発明	Ru(DPM) ₂ +THF (溶液)	100以下	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	// (溶液)	100~200	良好	かなり良好	かなり良好
	// (溶液)	200以上	良好	良好	良好
従来例	Ru(DPM) ₂	—	悪い	悪い	非常に悪い
	スパッタ	—	良好	非常に悪い	—

【0033】この表より、溶液の水分量が100~200ppmであればほぼ良好な値が得られ、100ppm以下がさらに望ましいことがわかる。また、固体CVD原料をそのまま用いる従来CVD法、およびスパッタ法は原料の安定性と付き周り性に問題があり、本発明の優位性が明らかとなった。これは、原料中の水分を規定することで、水分による悪影響、すなわち、原料との反応により未酸化残渣の生成を引き起こし、さらに原料ガスの輸送途中で分解生成物を生じていた、および、原料溶液タンク内において気化温度以下の比較的低い温度で長時間にわたり徐々に分解生成物を生じていた、を解決し、水分の影響による、電極の膜特性および付き周り性低下、溶液供給系の閉塞等の問題も解決されたためである。従って、原料溶液中の水分は少ない方が望ましい。

【0034】電極に使用する金属は本実施例で用いたRuの酸化物以外にも白金族の金属(Pt、Ir、Pd、Os、Rh、Re)およびCuであれば使用可能である。この場合には、使用する溶液に溶解する有機金属および金属錯体等の種類を適宜選択すればよい。また、上部電極と下部電極に異なる材料を適用しても良く、お互いが白金族の金属(Pt、Ir、Pd、Os、Rh、Re)およびCuのいずれかであれば、その組み合わせは任意である。また、本実施例では下部電極をCVD法で形成したが、下部電極に関しては付き周り性が必要ないので、スパッタ法による成膜でも適用可能である。ただし、Cuの場合は酸化物の抵抗が高いので、成膜条件によってはキャパシタ膜との界面に酸化防止バリア層が必要となり、電極の低抵抗化が特に重要な場合にのみ適用される。

【0035】本実施例では原料化合物としてRu(DP

M)₂を用いたが、本原料以外に金属のアセチルアセトナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルピバロイルメタナト、シクロペンタジエニルまたはそれらの誘導体を使用可能である。アルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシドなどを使用することができる。これらのいずれを用いた場合にもテトラヒドロフラン中に溶解して原料とすることができる。ただし、溶液の水分量に関してはRu(DPM)₂同様に100~200ppmであればほぼ良好な値が得られ、100ppm以下がさらに望ましい。

【0036】溶液原料に使用する溶媒としては純粋なTHFであることが望ましい。しかし、有機金属、金属錯体等の合成方法によっては合成時に用いる溶媒の関係でTHF以外の溶剤を含むことが有る。この溶媒としては、例えばテトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグリム)、シクロヘキサノン(アノン)、ジエチルエーテル、トルエンなどがある。そこで、THFとこれらの溶剤との混合溶媒を調製しこれに該有機金属、金属錯体等を溶解して溶液原料とし、この溶液原料が使用可能であるかの調査を行った。この結果、混合溶媒中のTHFの割合が重量比で概ね30%以上であれば使用可能であることが明らかとなった。また、溶媒全体として相溶性を有するものであれば、上記以外の各種有機溶剤が添加されても溶液原料として使用可能であることもわかった。しかし、原料の安定性、付き周り性などは、やや低下する傾向が見られ、可能な限りTHFの割合が多いことが望ましい。また、混合溶媒時の溶液全体の水分量はTHF単独の場合と同様に100~200ppmであればほぼ良好な値が得られ、100ppm以下がさ

s、Rh、ReおよびCuの中から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含む複合有機金属化合物とし、テトラヒドロフラン、またはテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解させて、複合酸化物系の電極膜を形成する原料としてもよい。

【0025】上記実施の形態1、2に基づくCVD原料*

*を用いて、半導体装置以外の電子デバイス用電極、配線部へ成膜したところ、いずれも安定して成膜ができ、良好な特性を示した。本発明による、これら電極、配線の適用可能性を表1に示す。

【0026】

【表1】

材料形態と特徴 目的	電極及び配線材料の形態	特徴
低抵抗化	金属	構成が単純
付き周り性向上	金属	構成が単純
	酸化物	構成によってはバリア層が必要
親和性向上	酸化物	構成によってはバリア層が必要
	複合酸化物	元素数が増加
複数の目的の両立	合金化	工程数が増加、元素数が増加
	金属、酸化物、複合酸化物等の積層化	工程数が増加、元素数が増加 構成によってはバリア層が必要

【0027】

【実施例】以下に、具体的な実施例により、さらに詳細に説明する。

実施例1. 図1は本発明の実施例1に係る電極を用いた半導体装置（メモリ）の一例を示す構成図である。1は絶縁性基材層、2は導電性プラグ、3は下部電極、4はキャパシタ膜、5は上部電極である。該半導体装置において、3の下部電極と5の上部電極に挟まれた4のキャパシタ膜に電荷を蓄えることによって記憶の保持を行い、この基本単位が最終的に必要なメモリー容量に相当する数だけ集積されている。

【0028】本発明の第1の実施例として、下部電極3と上部電極5にRuを用いた場合の手順を説明する。まず、絶縁性基材層1に導電性プラグ2を埋め込んだ状態の下地材を用意した。これは絶縁性基材層として二酸化珪素に写真製版によるエッチング加工により穴をあけ、導電性プラグ2としてポリシリコンをCVD法により埋め込んだものを用いた。なお、ここにあげた材料構成、および形成法は一例であり、他にも種々材料や形成方法が考えられる。また、絶縁性基材層以下にはトランジスタや配線にかかる構造があらかじめ形成されているが、それらの構成および製造方法等は省略する。この下地材の全面に下部電極の元となるRu金属層を本発明のCVD原料を用いたCVD法により形成した後、所望の形状に写真製版とエッチング加工により加工した。この下部電極上にキャパシタ膜としてBST（Ba、Sr）TiO₃をCVD法により形成した。そして、その上部全面に上部電極としてRuを本発明のCVD原料を用いたCVD法により形成した。このようにして図1の構成の半導体装置を製造した。

【0029】本実施例で用いたCVD原料は、Ru(DPM)₂（Ruのジピバロイルメタナト金属錯体）を有機溶媒であるTHF（テトラヒドロフラン）に0.1モル/Lの濃度となる様に調製した溶液を用いた。この溶液濃度は該錯体の溶解度上の制限以下であれば任意であり、必要とする成膜速度等との兼ね合いで適宜決めればよい。この原料溶液を既存の溶液原料用CVD装置に供することにより成膜が可能となる。このCVD装置は例えば、同一出願人による特開平6-310444号公報に示されている。下地構造までを形成したものをCVD装置に取り付け、溶液供給量が1ml/分、気化温度120℃、成膜圧力10 Torr、成膜温度460℃の条件で30分間成膜を行うことにより、膜厚が300nmのRu金属膜を得た。この膜を前述の形状に加工した後、膜厚30nmのBSTをCVD法により成膜し、その上部に下部電極と同じ条件で5分間Ruの成膜を行い、膜厚30nmのRu金属膜の上部電極を得た。この、上部電極は下地が立体的な構造であるにもかかわらず、側壁部への付き周り性が80%と非常に良好であった。この付き周り性は段差部分の側壁部膜厚と上部膜厚の比で表され、この値が100%に近い程良好な特性であるといえる。この付き周り性の良さはCVD法の大きな特長の一つであるが、原料によっても大きく左右され、本実施例で用いた溶液原料は特にこの値が良好であった。例えば、Ruのシクロペンタジエン（Ru(C₅H₅)₂）をTHFに溶解した原料の場合は6.0%であった。一方、本発明で得られたRu電極の比抵抗は本来の物性値に近い良好な値であった。

【0030】本実施例の場合、原料自身の熱分解により金属を生成したが、例えば水素の様な還元性のガスを成

5

機金属化合物が複数の金属元素を含む複合有機金属化合物であって、該複合有機金属化合物の金属元素が、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuの中から選ばれた少なくとも一種以上の金属を含むことを規定するものである。

【0015】本発明の請求項5に係る電極形成用CVD原料は、請求項1、2、3、4のいずれか1項において、有機金属化合物が、金属原子が酸素原子を介して有機基と結合した化合物であることを規定するものである。

【0016】本発明の請求項6に係る電極形成用CVD原料は、請求項5において、金属原子が酸素を介して有機基と結合した化合物が、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuのうちのいずれかの金属のアセチルアセトナト、ジピバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルピバロイルメタナトまたはそれらの誘導体あることを規定するものである。

【0017】本発明の請求項7に係る電極形成用CVD原料は、請求項5において、金属原子が酸素を介して有機基と結合した化合物が、Ru、Pt、IrおよびCuのうちのいずれかのジピバロイルメタナト系化合物であることを規定するものである。

【0018】本発明の請求項8に係る電極形成用CVD原料は、請求項1、2、3、4のいずれか1項において、有機金属化合物が、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuのうちのいずれかの金属のシクロペンタジニエルまたはそれらの誘導体であることを規定するものである。

【0019】本発明の請求項9に係るキャパシタ用電極は、請求項1、2、3、4、5、6、7、8のいずれかに記載の電極形成用CVD原料を用いてCVD法により形成されたものである。

【0020】本発明の請求項10に係る配線膜は、請求項1、2、3、4、5、6、7、8のいずれかに記載の電極形成用CVD原料を用いてCVD法により形成されたものである。

【0021】

【発明の実施の形態】発明者らは、従来のCVD法において、多用されている固体状DPM化合物などの気化特性と、該原料を用いて形成された電極膜の特性や形成時のプロセスなどを評価し、詳細な検討を加えた結果、本発明に至った。

【0022】実施の形態1. 本発明の第1の発明においては、電極材料として、例えばRu、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、Reのような白金族またはCuを選定し、これら金属元素を含む多種の有機金属化合物をテトラヒドロフランに溶解してCVD原料とした。これを用いて、電極膜を形成したところ、比抵抗が従来とくらべ、低く良好な特性を示し、成膜時の原料が安定に供給

6

された。この時、原料溶液中の水分を200ppm以下に規定することで、原料供給の安定性がさらに向上し、膜の特性も向上した。ここで、この溶液に含まれる水分の影響には2種類のものがあることがその後の検討により明らかとなった。第1は、原料の気化時に関するもので、原料との反応により未気化残渣の生成を引き起こし、さらに原料ガスの輸送途中で分解生成物を生じる。これらは、電極の膜特性および付き周り性に悪い影響を与える。第2は、原料の保存安定性に関するもので、原料溶液タンク内において気化温度以下の比較的低い温度で長時間にわたり徐々に分解生成物を生じるものである。これも、電極の膜特性および付き周り性に悪い影響を与えると共に、溶液供給系の閉塞等を引き起こす。従って、原料溶液中の水分は少ない方が望ましい。金属有機化合物としては、まだ研究段階のものもあるが、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuの中から選ばれた少なくとも1種の金属のアセチルアセトナト、ジピバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルピバロイルメタナト、シクロペンタジニエルまたはそれらの誘導体であればよい。

【0023】実施の形態2. 本発明の第2の発明においては、電極材料として、例えばRu、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、Reのような白金族またはCuを選定し、これら金属元素を含む多種の有機金属化合物をテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してCVD原料とした。該原料はテトラヒドロフランを主成分とし、これに種々の溶媒を加えて検討したところ、テトラエチレングリコールジメチルエーテルやジエチルエーテル、シクロヘキサノン等であれば、テトラヒドロフランと相溶性があり、実施の形態1と同様の効果が認められた。すなわち、これを用いて、電極膜を形成したところ、例えば、比抵抗が従来と比べ低く、膜質として良好な特性を示した。さらに成膜時の原料も安定に供給された。この時、実施の形態1と同様に、原料溶液中の含有水分を200ppm以下に規定することで、原料供給の安定性がさらに向上し、膜の特性も向上した。金属有機化合物としては、実施の形態1と同様、まだ研究段階のものもあるが、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuの中から選ばれた少なくとも1種の金属のアセチルアセトナト、ジピバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルピバロイルメタナト、シクロペンタジニエルまたはそれらの誘導体であればよい。

【0024】また、上記実施の形態1、2においては有機金属化合物をテトラヒドロフラン、またはテトラヒドロフランを含む溶媒中に、二種以上溶解させて、複合酸化物系の電極膜を形成する原料としてもよい。さらに、上記実施の形態1、2においては有機金属化合物を複合有機金属化合物とし、Ru、Pt、Ir、Pd、O

物の本質的な不安定性に起因する欠点であると考えられる。それにもかかわらず、CVD法が盛んに検討されており、前記のような原料の不安定性のため、極端な場合には原料を使い捨てにして成膜せざるをえないという事態も生じている。また、Cuの場合に限っては比較的蒸気圧の高い材料(原料)が開発されてきたが、原料中にフッ素を含む、安定性に劣る等の欠点をもつ。従って、上記述べてきた材料(原料)に起因する欠点のため、性能が良好、かつ、作製の再現性がよい電極用の膜を製造する技術は確立されていない、すなわち、いまだ開発途上にあるのが現状である。

【0005】上記のような従来例として、例えば、特開平9-82907号公報には、電極膜として、従来Ptなどの金属膜を形成していた時に生じていた問題、すなわちキャパシタ膜の薄膜化を進めると誘電率の低下やリーク電流の発生が起こることについて記載されている。そして、この問題を解決する手段の一つとして、Ba、Sr、Tiのサイトを特定し、かつ1wt%程度のFeを含む厚さ20nm程度の ABO_3 型のペロブスカイト結晶構造を有する金属酸化物を主成分とする(Ba, Sr)TiO₃膜をスパッタ法で形成することを提案している。

【0006】また、特開平8-288242号公報には、CVD法によるCu膜の形成について記載されており、Cu原料の供給時に発生しやすい、配管つまりの対策として、多数の供給配管を順次使用できる装置構成について開示されている。また、Cu原料として有機金属を適当な溶媒に溶解させることが開示されている。

【0007】さらに、特開平9-27602号公報には、CVD法により、キャパシタ膜として(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO₃膜を用いた場合の電極として、(Ba_{1-x}, Sr_x)RuO₃膜を形成することが開示されており、Ru(C₅H₅)₂を含むCVD原料を溶媒に溶解して用いることが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の電極用膜形成は上記のようであったので、特開平9-82907号公報に開示されているものにおいては、成膜法としてスパッタ法を用いているため、付き周り性に劣り、複雑形状を有するキャパシタ上への形成は困難という問題点があった。また、特開平8-288242号公報に開示されているものにおいては、電極膜としてCuを用いており、この中に記載されているCu有機金属化合物においても安定性が十分とはいえず、蒸気圧が比較的高くても、返って低温分解しやすく、成膜時の制御性が劣る。そのため、特開平8-288242号公報では装置および成膜工程を工夫することで対処している。また、Cu原料として有機金属化合物を適当な溶媒に溶解させることが開示されているものの、その効果、すなわち、原料としての安定性や制御性については明らかにされていない。さ

らに、特開平9-27602号公報に開示されているものにおいても、有機金属原料を安定に供給することについて言及されていない。

【0009】以上のように、従来のCVD法による電極膜形成においては、CVD原料の安定性および気化不良に伴い、低温での加熱によってCVD反応部へCVD原料を安定に輸送すること(安定供給)は困難であった。そのため、良好な特性を有する所望の材料の電極膜を安定に合成することができない、という大きな問題があった。さらに、CVD原料の気化効率を上げるために高い温度で加熱すると、原料が熱分解しながら輸送されてしまい、膜の形状不良や設計値に対する膜厚のズレが不可避であった。また、従来の方法では気化速度を抑え、合成(反応)時間を長くした場合には、原料の安定性が経時的に劣化して徐々に気化性が低下してくるために、成膜速度が安定しなかった。また、複合導電性酸化膜を形成しようとした場合、形成された膜の厚さ方向の組成が不均質になって比抵抗が増大することが避けられなかった。そのため、所望の種類の電極膜を形成するための所望の金属を含んだCVD原料として、多数回または長時間使用しても安定な気化が得られ、かつ低温でも良好な気化特性を有するCVD原料の開発が強く望まれているが、現在多くの種類の原料が提供されつつあっても上記要求に対しては十分なものは提供されていない現状である。

【0010】本願発明は、これまでのCVD法において用いられていた従来の原料の欠点を解消するためになされたものであり、電極としてとくに白金族またはCu、あるいはこの系の酸化物を形成するための原料を、安定に反応部へ輸送(供給)することができ、これに伴って、良好な性能を有する電極薄膜を再現性良く合成することを可能とするものである。また、複雑な形状の対象物への付き周り性の向上を可能とするものである。また、本願発明により形成される電極膜は、半導体はもとより、他の電子素子における配線にも適用可能なものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係る電極形成用CVD原料は、テトラヒドロフランに、金属が白金族またはCuである有機金属化合物の少なくとも1種以上が溶解されてなるものである。

【0012】本発明の請求項2に係る電極形成用CVD原料は、テトラヒドロフランを含む溶媒中に、金属が白金族またはCuである有機金属化合物の少なくとも1種以上が溶解されてなるものである。

【0013】本発明の請求項3に係る電極形成用CVD原料は、請求項1または2において、水分が200ppm以下であることを規定するものである。

【0014】本発明の請求項4に係る電極形成用CVD原料は、請求項1、2、3のいずれか1項において、有

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラヒドロフランに、金属が白金族またはCuである有機金属化合物の少なくとも一種以上が溶解されてなる電極形成用CVD原料。

【請求項2】 テトラヒドロフランを含む溶媒中に、金属が白金族またはCuである有機金属化合物の少なくとも一種以上が溶解されてなる電極形成用CVD原料。

【請求項3】 水分が200ppm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の電極形成用CVD原料。

【請求項4】 有機金属化合物が複数の金属元素を含む複合有機金属化合物であって、該複合有機金属化合物の金属元素が、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuの中から選ばれた少なくとも一種以上の金属を含むことを特徴とする請求項1、2、3のいずれか1項に記載の電極形成用CVD原料。

【請求項5】 有機金属化合物が、金属原子が酸素原子を介して有機基と結合した化合物である請求項1、2、3、4のいずれか1項に記載の電極形成用CVD原料。

【請求項6】 金属原子が酸素を介して有機基と結合した化合物が、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuのうちのいずれかの金属のアセチルアセトナト、ジピバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルピバロイルメタナトまたはそれらの誘導体である請求項5に記載の電極形成用CVD原料。

【請求項7】 金属原子が酸素を介して有機基と結合した化合物が、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuのうちのいずれかのジピバロイルメタナト系化合物である請求項5に記載の電極形成用CVD原料。

【請求項8】 有機金属化合物が、Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、ReおよびCuのうちのいずれかのシクロペンタジニエルおよびその誘導体である請求項1、2、3、4のいずれかに記載の電極形成用CVD原料。

【請求項9】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8のいずれかに記載の電極形成用CVD原料を用いてCVD法により形成されたキャパシタ用電極。

【請求項10】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8のいずれかに記載の電極形成用CVD原料を用いてCVD法により形成された半導体装置用または電子素子用配線膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、DRAM（ダイナミックランダムアクセスメモリの略称）FeRAM（フェロエレクトリクス強誘電体ランダムアクセスメモリの略称）などの誘電体メモリ、電子素子の誘電体フィルタなどに用いられる電極または配線膜を形成するた

めの化学気相堆積（Chemical Vapor Deposition；以下CVDと略する）用原料およびその原料を用いて形成された電極、配線膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体におけるメモリデバイスの高集積化が急速に進んでいる。例えばDRAMでは、3年間にビット数が4倍という急激なペースで高集積化が進んできた。これはデバイスの高速化、低消費電力化、低コスト化などの目的のためである。しかし、いかに集積度が向上しても、DRAMの構成要素であるキャパシタは、一定の容量を持たなくてはならない。このため、キャパシタ材料の膜厚を薄くする、材料を変更して誘電率を上げる、形状を3次元化し実効面積を増やす等の方策により容量を確保することが検討されている。一方、半導体デバイス等の高性能化に伴い、それに用いられる電極や配線の低抵抗化、キャパシタ材料や基板材料との親和性が必要となり、従来一般に電極材料として用いられてきたAlに代わり、Cu、Ir、Ru、Ptおよび場合によってはそれらの酸化物が電極や配線材料として用いられるようになってきた。

【0003】 このような、電極材料に要求される性能としては、形成された電極の電気特性が優れている、すなわち電気抵抗が小さいことはもちろんのこと、キャパシタ用誘電体材料またはそれが形成されている基板材料との親和性が良好である、複雑形状の基板への形成が可能であることなどが重要である。例えば、段差のあるDRAMのキャパシタ上に薄膜として電極を形成するためには、複雑な形状の対象物への付き周り性が良好である必要がある。また、誘電体として酸化物系のものを用いたキャパシタ等に用いる電極には、その誘電体の特性を低下させないようにする必要があり、誘電体—電極間の親和性が良好であることが要求される。例えば、(Ba, Sr)TiO₃やSr-Bi-Ta-O系のキャパシタではPt、Ru、Irを始めとする白金族の金属等が挙げられ、望ましくは誘電体—電極間の界面は、RuO₂、IrO₂等の酸化物系導電性材料とするのがよい。また、一方、配線材料は用途によっては従来材料の例えばAl以下の電気抵抗が必要とされ、Cuが注目され、Cu配線技術の開発が進んでいる。これらの電極用膜形成プロセスはそのほとんどがスパッタ法によるものであり、Cuをはじめ、一部でCVD法が検討されている。

【0004】 上記のような背景の下、CVD法によって成膜することが最も有利であるにもかかわらず、現在CVD原料として安定で良好な気化特性を有するものが存在しないことが大きな問題となっている。これは、主としてCVD原料として多用されているβ-ジケトン系のジピバロイルメタン（DPM）化合物の加熱による気化特性が良好でないことによるものである。此の点はたとえば第52回応用物理学会学術講演会予稿集講演番号9a-P-11などで指摘されており、金属のDPM化合

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-317377

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	C
	3 0 1		3 0 1 R
C 2 3 C 16/18		C 2 3 C 16/18	
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	
27/04		27/04	C
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-124726	(71) 出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22) 出願日	平成10年(1998)5月7日	(72) 発明者	松野 繁 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内
		(72) 発明者	内川 英興 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 剛彦 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 宮田 金雄 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極形成用CVD原料、およびそれを用いて形成されたキャパシタ用電極、配線膜

(57) 【要約】

【課題】 電極としてとくに白金族またはCu、あるいはこの系の酸化物を形成するために、安定に反応部へ輸送（供給）可能なCVD原料を提供する。

【解決手段】 金属が白金族（Ru、Pt、Ir、Pd、Os、Rh、Re）またはCuである有機金属化合物をテトラヒドロフランまたはテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解して、CVD原料を得た。この原料中の水分は200ppm以下が望ましく、この原料を用いてCVD法により、成膜すると、原料が安定供給され、形成された電極膜の特性も向上した。これにより、キャパシタの特性が向上した。また、本原料により、他の電子デバイスの配線を形成しても良い。